

## NONLINEAR OPTICAL ELEMENT HAVING DURABILITY

Patent Number: JP6095186  
Publication date: 1994-04-08  
Inventor(s): TAKEYA MUTAKA, others 04  
Applicant(s): TEIJIN LTD  
Requested Patent: ☐ JP6095186  
Application Number: JP19920244880 19920914  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02F1/35  
EC Classification:  
Equivalents:

## Abstract

**PURPOSE:** To obtain a stable nonlinear optical element having heat resistance by incorporating a specified compd. which gives nonlinear optical characteristics in a manner that the dipole moment is oriented in the film thickness direction in the carrier.  
**CONSTITUTION:** The element contains carboxylic acid deriv. expressed by formula I having nonlinear optical characteristics, or a compd. expressed by formula II carried in a sol-gel glass in a manner that the dipole moment of the deriv. or compd. is oriented in the film thickness direction. In formulae I, II, n and m1 are 0, 1 or 2, m2 is 0 or 1, Ar1-Ar3 are aromatic groups of 5-14 carbon number, R1- is an amino group expressed by R2R3N- or its salt with hydrogen halide, functional groups selected from ether groups or the like expressed by R4-O-, B is -OH or carboxyl groups expressed by -OR13, or amide or ester, X and Z are functional groups selected from nitro groups, cyano groups, and hydrocarbon groups expressed by R15, and Y is a group expressed by -(CH=CH)1-3, -N=N-, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(2) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-95186

(43) 公開日 平成6年(1994)4月8日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 C 4	8106-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-244880	(71) 出願人	060003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月14日	(72) 発明者	竹谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	榊原 太郎 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	岡本 尚道 静岡県浜松市増楽町2578
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐久性を有する非線形光学素子

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性のある非線形光学素子の提供

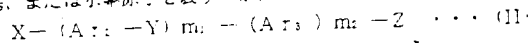
【構成】 非線形光学特性を発現しうる化合物がケイ素からなるゾルゲルガラス担体中に含有されてなり、かつ当該化合物が該担体中において双極子モーメントの方向が膜厚方向に配向されるように含有されている非線形光学素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非線形光学特性を発現する化合物がイオンからなるゾルゲルガラス担体中に含有されており、かつ当該化合物が該担体中において五配位を有する\*  

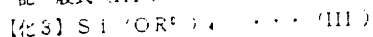
$$R_1-Ar_1-(CH=CH)_n-CH=CH-C(=O)N-C(=O)B \cdots (I)$$

【但し、nは、0、1または2を表す。Ar<sub>1</sub>は、炭素数5〜14の芳香族基を表す。R<sub>1</sub>は、R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-N-で表されるアミノ基、及び、そのハロゲン化水素塩、R<sub>1</sub>-O-で表されるエーテル基、R<sub>1</sub>-S-で表されるチオエーテル基、シアノ基、-C(=O)R<sub>1</sub>、または-O-C(=O)R<sub>1</sub>で表されるエステル基、-C(=O)NR<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>-N-C(=O)R<sub>1</sub>で表されるアミド基、-R<sub>1</sub>で表される炭化水素基（R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>は、同一もしくは異なり、炭素数1〜8の1価の炭化水素基、または水素原子を表す）か※



【但し、m<sub>2</sub>は、0、1または2を表し、m<sub>3</sub>は、0または1を表す。Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>3</sub>は炭素数5〜14の芳香族基を表す。XおよびZは、同一もしくは異なり、ニトロ基、シアノ基、アルデヒド基、R<sub>2</sub>で表される炭化水素基、-C(=O)R<sub>2</sub>または-O-C(=O)R<sub>2</sub>で表されるエステル基、ハロゲン原子、-N(R<sub>2</sub>)R<sub>2</sub>で表されるアミノ基、R<sub>2</sub>-S-またはR<sub>2</sub>-O-で表される基から選ばれる官能基であり、ここでR<sub>2</sub>はR<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>〜R<sub>2</sub>は同一もしくは異なり、炭素数1〜3の炭化水素基もしくは水素原子を表し、R<sub>2</sub>は-R<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、-R<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>または-R<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>で表される基から選ばれる官能基であり、ここでR<sub>2</sub>は炭素数1〜3のメチレン鎖を表す。Yは-(CH=CH)<sub>n</sub>-、-N=N-、-NH-で表される基である】で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の非線形光学素子。

【請求項4】 上記化合物が、下記一般式(III)で表される化合物である。



【但し、R<sub>1</sub>は、炭素数1〜4の炭化水素基を示す】で表されるシリコンアルコキシドを出発原料とするものであることを特徴とする請求項1記載の非線形光学素子。

【請求項5】 上記シリコンアルコキシドのアルコール溶液に、100℃以下200℃以下の沸点を有する極性溶媒ならびに一般式(I)および(II)で表される化合物を存在させ、これに水および酸性触媒を添加後、100℃以上200℃以下の温度において、0.5kV以上4.0kV以下の電圧を印加してコロナポーリングして上記化合物を配向させ、同時に上記シリコンアルコキシド重合させることを特徴とする、非線形光学素子の製造方法。

【請求項6】 上記極性溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノールの中から選ばれる一種あるいは二種以上の混合物であることを特徴とする請求項5記載の非線形光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

\*方向が厚さ方向に配向されるように含有されている非線形光学素子。

【請求項2】 上記化合物が、下記式(I)で表される化合物である。



※から選ばれる官能基であり、Bは、-OH、-OR<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>で表されるカルボキシル基並びに、アミド、エステルの官能基である。（R<sub>3</sub>はR<sub>3</sub>はそれぞれ、同一もしくは異なり、炭素数1から炭素数12の1価の炭化水素基を表す）で表されるカルボキシル基であることを特徴とする請求項1記載の非線形光学素子。

【請求項3】 上記化合物が、下記一般式(II)で表される化合物である。



【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光情報伝送材料、光記録技術分野における短波長変換、パラメトリック発振、屈折率変化らを主とした非線形光学素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機材料の非線形光学特性が既存の無機化合物に比べて大きいことが近年知られてきた。非線形光学効果とは、例えばレーザー光のような強い光電場を物質に印加した時、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの一次に比例する関係から、その大きさの二次以上の高次の効果があらわれることを示す。

【0003】二次の非線形光学には、入射光の波長を1/2の波長に変換する第二高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。

【0004】これらの諸特性から、大きな技術発展が期待される光データ/光情報処理や、光通信に用いられる光スイッチ、光メモリー、あるいは、光情報記憶素子として使用される可能性が高い。特に近年光記録分野では、記録符号の読み取り、あるいは書き込みの波長の短波長化が、高密度の記録を行う上で強く要求されるようになってきた。操作性、簡便性の観点から半導体レーザーが主として用いられてきているが、既存の半導体材料の組合わせでは、一般に630nmより短い波長の発光を生起することは困難であるといわれている。この観点から、ここに述べた二次の非線形光学特性を利用して、第二高調波発生により、紫外領域に近い青色発光の材料が詳しく検討され、ニオブ酸リチウム、KTP、BBOに代表される無機材料での応用が積極的に研究されている。しかしながら、無機材料は、その性能指数があまり大きくないこと、応答速度が小さい、加工性が良くない、耐湿性が大きい、安定性が低いなど、実用上の問題点が多い。

【0005】近年、これらの無機材料に対して、シームチル—4—ニトロアニリン（MNA）に代表される、大きな性能を有する有機化合物は、単結晶の形態でデバイス材料への開発が行われている。しかし有機結晶は、機械的強度や耐熱性が低いことが難点となっている。一般に第2高調波発生能は分子内での分極が大きくかつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、このように分極を増大させると固体化の際、結晶が成長する段階で分子の配向がその分極を打ち消し合うように空間的に安定化し反転対称性の構造が優先的に形成されるため光学素子として非線形光学効果が発現しないことが多い。特に、分極の大きな優量が期待されるカルボン酸は、周知の通り2分子のカルボン酸同士が水素結合で安定化することが知られており、この配位をとるためにカルボン酸類はそのままでは二次的非線形光学活性になることはなく、高度の分極性を利用した機能素子として用いるための大きな障害になることが多かった。かかる観点から、分子1ヶの双極子モーメントの活性が固体状の集合体でも残存するような工夫が種々なされているが、高い電場を印加することで双極子の方向を増える事が可能となる場合があり、通常コロナ放電処理として知られている。このコロナ放電処理が可能となるためには、非線形光学材料が適当な媒体に溶解、分子分散している事が必要で、ポリマーを担体としたフィルム中などに溶解して処理する事で、容易に達成出来る。

【0006】ところで、低温合成ガラスの作製法として近年開発された、ゾルゲル法を用いて、非線形光学効果を有する有機物質をゾルゲルガラス担体中にドーブした材料を製造するという報告がある（例えば、特許公開公報 平成2-302329号）。それによると、非線形光学効果を有する有機分子を混合したシリコンアルコキシドを加水分解、ゲル化させる過程において静電場を印加することにより非線形光学有機分子が一方に揃い、これらはアルコキシドのゲル化に伴い、ガラスマトリックス

\*ガラス中に固定されるため、安定した非線形光学材料が得られるとしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら該製造方法では、室内で数日間電界を与えながらゲル化反応させており、その作製性の点で工業的に生産性、経済性に問題があると言わざるを得ない。静電場を印加する温度も50〜80℃と低く通常は長時間の処理が必要と推測される。

【0008】また、添加する有機分子は一般に溶解性が大きくなく、シリコンアルコキシド、水およびアルコールへの溶解量には制限があり、非線形光学素子として、大きな性能を得ることがむずかしい。

【0009】

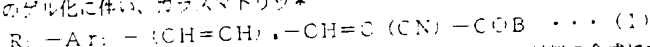
【課題を達成する手段】本発明は、以上のような問題を解決すべくなされたものであり、鋭意検討を進めた結果、ケイ素からなるゾルゲルガラス担体中に上記カルボン酸誘導体（I）および/または上記一般式（II）で表される非線形光学材料分子が高濃度に含有されてなり、かつ加熱により生産性は高められ、さらに電界を印加することによって該分子の配向を制御し担体内で長期にわたって固定されることが認められ、本発明に到達したものである。

【0010】即ち本発明は、非線形光学特性を有する下記一般式（I）で表されるカルボン酸誘導体および/または下記一般式（II）で表される化合物の双極子モーメントが、該材料を担持するゾルゲルガラス担体中にて配向されていることを特徴とする配向非線形光学素子とその製造方法に関するものである。

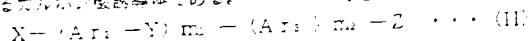
【0011】ここで述べる非線形光学特性を有するカルボン酸誘導体としては、下記一般式（I）

【0012】

【化4】



【但し、nは、0、1または2を表す。Ar<sub>1</sub>は、炭素数5〜14の芳香族基を表す。R<sub>1</sub>、—は、R<sub>2</sub>、N—で表されるアミノ基、及び、そのハロゲン化水素塩、R<sub>1</sub>—O—で表されるエーテル基、R<sub>1</sub>—S—で表されるチオエーテル基、シアノ基、—COOR<sub>2</sub>または—COOR<sub>3</sub>で表されるエステル基、—CONR<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>—NR<sub>2</sub>、COOR<sub>2</sub>で表されるアミド基、—R<sub>2</sub>で表される炭化水素基（R<sub>2</sub>—R<sub>2</sub>は、同一もしくは異なり、炭素数1〜8の1価の炭化水素基、または水素原子を表す）から選ばれる官能基であり、Bは、—OH、—OR<sub>2</sub>、—NHR<sub>2</sub>で表されるカルボン酸並びに、アミド、エステル、の官能基である。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ、同一もしくは異なり、炭素数1から炭素数12の1価の炭化水素基を表す。】で表されるカルボン酸誘導体である。



【0013】かかる材料の合成については、例えば、特許公開公報 平成1-245233号（平成1年9月29日公開）に示されるように、芳香族アルデヒドと活性メチレン化合物との反応で得られる α-シアノアクリル酸化合物が該当する。カルボン酸誘導体は、酸の水素結合のために結晶化する際に対称に配置した構造となるために、一般的に結晶化されたものは二次的非線形光学特性は発現しない。従って、この酸を単純に以下に述べるゾルゲルガラス担体中に溶解、分子分散させるだけでは、二次的非線形光学特性を期待できない。

【0014】さらに、ここで述べる非線形光学特性を有する化合物としては、下記一般式（II）

【0015】

【化5】

【但し、mは、0、1または2を表し、nは、0または1を表す。AおよびBは、炭素数5〜14の芳香族基を表す。NおよびZは、同一もしくは異なり、ニトロ基、シアノ基、アルデヒド基、R<sub>1</sub>で表される炭化水素基、-C(=O)OR<sub>2</sub>または-C(=O)OR<sub>3</sub>で表されるエステル基、ハロゲン原子、-N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> R<sub>4</sub>で表されるアミノ基、R<sub>5</sub>-S-またはR<sub>5</sub>-O-で表される基から選ばれる官能基であり、ここで、R<sub>1</sub>はR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一もしくは異なり、炭素数1〜3の炭化水素基もしくは水素原子を表し、R<sub>2</sub>は-R<sub>2</sub>-OH、-R<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>または-R<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>で表される基から選ばれる官能基であり、ここでR<sub>2</sub>は炭素数1〜3のメチレン鎖を表す。Yは-CH=CH<sub>2</sub>、-CH=CH-、-N=N-、-NH-で表される基である】で表される化合物である。

【0016】これらの化合物としては、p-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、N、N-ジメチル-4-ニトロアニリン、2、4-ジニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2-プロモ-4-ニトロアニリン、4-シアノ-N、N-ジメチルアニリン、4-ニトロトランス-スチルベン、4-アミノトランス-スチルベン、4-ジメチルアミノトランス-スチルベン、4-シアノ-4'-メチキニートランス-スチルベン、4-アミノ-4'-ニトロトランス-スチルベン、4-ジメチルアミノ-4'-ニトロトランス-スチルベン、4-ジメチルアミノペンタジニール、デスバースレッド-1 (Disperse Red-1)、デスバースオレンジ-25 (Disperse Orange-25)、デスバースイエロー-9 (Disperse Yellow-9)、デスバースイエロー-7 (Disperse Yellow-7)等の有機染料類を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0017】近年開発されたゾルゲル法と呼ばれるガラスの合成法は従来からの千数百度という高温を要する製造法と違い室温以上でシリコンアルコキシドの存在下、アルコールおよび水と反応させ、加水分解を経て縮重合させることによりガラスを与える低温合成法である。

【0018】この方法を用いると、耐熱性に近い有機化合物を、加水分解反応以前にシリコンアルコキシド溶液中にあらかじめ添加することで、ガラス中に均一分散することができる。

【0019】本発明においてシリコンアルコキシドの加水分解反応は、一般のゾルゲル法に準じて行われる。

【0020】本発明の一般式

【0021】

【化6】 $S: (OR)^n, \dots, (OR)^n$

で表されるシリコンアルコキシドとしては、Rは炭素数1〜4の飽和炭化水素基であり、テトラメトキシシラ

ン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランから選ばれる一種である。Rの炭素数の大きい炭化水素基を有するシリコンアルコキシドほど一般的に加水分解速度が小さくなく、Rの炭素数が5以上では反応性が低く、実用でない。アルコールは、ゾルゲル法における溶媒として用いられるものであって、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等を挙げることができる。

【0022】上記アルコールおよび水のシリコンアルコキシド1モルに対する添加割合は、特に制限はないが、アルコール0.2〜20モル、水1〜10モルである。

【0023】ゾルゲル法で添加される酸性触媒は、シリコンアルコキシドの加水分解反応を促進し、沈澱の生成や液相分離を防止して均質溶液を与えるはたらきがある。酸としては、通常知られている一般のゾルゲルガラス合成に用いられるものであればよく、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸等を挙げることができる。添加量は、特に制限はないが、反応溶液が透明均質でありかつpHが6以下であることが好ましい。pHが上記範囲外にあると反応速度が小さくなり好ましくない。ところで、上記化学式(1)あるいは(II)で表される有機化合物は、極性の大きい溶媒を用いることで容易に溶解させることができる。非線形光学素子として性能を発揮するには、この非線形効果の大きい有機化合物をできる限り高濃度に存在させることが望ましい。ゾルゲル法における出発物質であるシリコンアルコキシドは、極性があまり大きくなく、該化合物を高濃度溶解することはむずかしい。

【0024】一方、ゾルゲル法では加水分解反応が進行しさらに縮重合が進みガラス体が生成する際、系内に存在する水アルコールが蒸発していくが、ガラス体の表面と内部で揮発成分の濃度が異なると応力が生じるため、亀裂、破壊、紙片化がおこってしまうことがある。このような欠陥のないガラスを製造する際に、水よりも沸点の高い極性溶媒を添加することが効果的である。水より小さい表面張力を有する該極性溶媒が、水の蒸発後も反応系内に存在することにより、生成するガラス体の表面層に生ずる引っ張り応力は弱められ、欠陥のないガラス体が得られる。すなわち、極性溶媒を添加することにより、有機化合物を高濃度に、シリコンアルコキシド溶液中に溶解させ、かつ欠陥のない非線形光学素子を製造するのに非常に有効である。

【0025】本発明で用いる極性溶媒としては、有機化合物を高濃度に溶解し、かつシリコンアルコキシド、アルコールおよび水と相溶し、さらにまた欠陥の生じないガラス体を得られればよく、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノンから選ばれる1種または2種以上の混合物である。

【0026】添加量としては特に制限はないが、シリコ

シアルコキシド1モルに対して、0.1～1.0モルであり、好ましくは0.5～0.8モルである。0.1モルより少ないと有機化合物を十分に添加できずガラス体にも欠陥を生じやすくなる。また1.0モルを超えるとガラス体の生成速度が小さくなり生産性が低くなってしまふ。

【0027】シリコンアルコキシドにアルコール、極性溶媒などには有機化合物を添加した溶液に、水および酸性触媒を加え、加水分解とそれに続く縮重合反応が起こる。その際、加熱することにより反応は促進され、アルコール、水、極性溶媒の順で系内より蒸発、除去され、透明なガラス体を生産性よく効率的に得ることができる。加熱温度は添加した有機化合物の融点あるいは分解温度にもよるが、用いる極性溶媒の沸点付近でかつ有機化合物の融点付近かそれ以下の温度であることが望ましく、100℃～200℃の範囲で選ばれる。それ以下の温度では極性溶媒がガラス担体に大量に残存してしまい、一り、200℃を超えると有機色素化合物の一部が、昇華したり分解、変成することがあり好ましくない。

【0028】上記方法を実施するにあたり、非線形光学活性な化合物の双極子モーメントの方向をガラス体の内部で揃えるために、直流電場を印加することが好ましい。この高電場の印加方法としては、ポリマー担持体が有効に帯電すればよく、各種の方法が考えられるが、コロナ放電による方法を用いると容易に達成することが可能となる。コロナ放電とは、図1に示した通り平板状電極15と針状電極12との間に、直流電源11により高電圧、例えば1kV以上、好ましくは5～12kVの電圧を印加して、コロナ放電を発生させ、該ガラス体13を帯電させるものである。

【0029】この時の現象としては、空気中の分子がイオン化して、平板電極の方向にイオンが飛翔し、結果的にガラス担持体にイオンが多数蓄積され、上部電極とガラス担持体表面とが電位が等しくなるまで放電が継続することになる。この間、担持体表面13と平板電極15の間には、印加した電位差が生じており、担持体中の非線形光学材料の有機化合物は電場と平行にその双極子モーメントが保持されることになる。即ち、ガラス担持体膜厚方向に、配向が揃う形になる。

【0030】このようなガラス担持体ではないが、ポリマーを担体として、コロナ放電により有機分子の配向を揃え、対称性を崩して第二高調波発生を行っている例として、ビスパーズレッド1 (Disperse Red 1) と呼ばれるアゾ系色素での例、p-ニトロアニリンの例がある。それらは例えば、雑誌オプトロニクス (1990年)、3号、125頁に記載の、妹尾巖らの「非線形光学材料」、あるいは、雑誌OPLUS E (1990年) 12月号、129頁に記載の佐々木啓介の「ポリマーの光導波路への応用」等に詳細に解説されている。

【0031】ここに述べられる通り、ポリマーを担体とする試みは、既に公知の知見であるが、この際有機分子の配向は揃うもののポリマーの自由空間容積が時間と共に変化し、その結果有機分子はその空間内で配向を逐次消失し結果的に非線形特性が消失する事が認められる。

【0032】一方、本発明に述べたゲルガラスは、高分子材料のもつ自由容積空間の変化に対応する率動が抑制される。これは、まずゲルガラスの形成が縮重合反応の完全な3次元架橋を基本構造にもち、ゲルガラスへの変化でこの架橋過程が更に促進する為ミクロの空間が、ほぼ固定される状態になるためであると考えられる。このような形態変化への安定化はガラス中に分散して配向された有機分子の形態を保持するために非対称性が保持し、結果的に非線形特性の経時変化が大幅に抑制される事となり本発明に到達したものである。

【0033】このコロナ放電においては、一方の極は、必ずしも針状である必要性がなく、線状でもここに示した目的に合致するもので、むしろガラス担持体に均等な電場の印加が効果的に発現するために、より望ましい場合もある。

【0034】分子の配向に確認は、上記コロナ放電したガラス担持体を回転させながら、入射光の偏光の方向を変化させて、二次の高調波を観測することでも確認できるし、あるいは、電子スペクトルの測定を偏光の方向依存性を測定することで、確認できる。

【0035】以下、実施例により本発明を詳述する。

【0036】

【実施例1】有機色素分子としてビスパーズレッド1 0.5gを、N、N-ジメチルホルムアミド (DMF) 2.2gとともにテトラエトキシシラン 6.3gとエタノール 1.4gの混合液に添加し攪拌、溶解させた。これに、水 2.3g、塩酸 1.8gを加えたのち、これを1分間2000回転のスピンコーターで製膜し、ガラス基板上に作成した。このガラス基板を室温で10分間放置後、図1に示すような平板電極の上に置き、片側の線状電極の下8mmのところに静置して150℃に加熱しながら、10kVの電界を印加した。この状態で電界印加時間は、60分でコロナ放電を行った。得られた試料をNd-YAGレーザーの1.06μmの波長の基本光を入射し、緑色に発光する波長0.53μmの第二高調波を測定したところ、ポーリング終了直後から、700時間経過後も出力強度の低下は全く見られず、経時変化のない極めて安定な第二高調波が観測された。メーカフリンジ法により求めた水晶を基準試料とした第二高調波発生強度は8.3pm/Vであった。

【0037】

【比較例1】ビスパーズレッド1 0.5gをメチルイソブチルセトン 4.0gとともにポリメチルメタクリレート (PMMA) 1.0gに添加し、これを1分間に2000回転のスピンコーターで製膜してガラス基板上に作

成した。このガラス基板をP.M.M.A.のガラス転移温度近  
 近の95°Cに加熱しながら10kVの電圧を印加し  
 て、上記と同様にコロナボーリングを行い、第二高調波  
 を測定したところ発生強度はボーリング直後は6 p m  
 /Vであったが、700時間経過後には強度は3.2 p m  
 /Vに大幅に減少した。

【0038】

【実施例2】有機色素分子として、メチル-2-シアノ  
 -5-(4-メトキシフェニル)-ペンタジエノエート  
 0.5 g、極性溶媒としてシクロヘキサノン2.5 gを用  
 いて実施例1と同様に行ったところ、強度5 p m/Vの  
 第二高調波が観測された。そして出力強度の経時変化は  
 見られなかった。

【0039】

\*

実施例	化 合 物	極性溶媒	コロナボーリング終了 700時間後の第二高調波の 強度の経時変化
4	4-ジメチルアミノ- 4'-ニトロスチルベン	N, N-ジメチル ホルムアミド	な し
5	2-メチル-4- ニトロアニリン	N, N-ジメチル アセトアミド	な し
6	4-ジメチルアミノ ペンタジエナール	シクロヘキサノン	な し
7	アリル-2-シアノー 3-(4-ニチルカルバ ゾリル)	シクロヘキサノン	な し

【0042】

【比較例2】添加化合物として、メチル-2-シアノー  
 5-(4-メトキシフェニル)-ペンタジエノエート0.  
 01 gをテトラエトキシシラン6.3 gとエタノール  
 1.4 gの混合液に添加したがほとんど溶けず、水2.  
 3 g、塩酸1.8 gを加えるとさらに化合物が沈殿して  
 しまった。

【0043】

【実施例8】上記実施例1の溶液を用いて、ガラス基板  
 上にあらかじめスパッタ処理された2層構造となってい  
 るコーニング7059 (Corning 7059)上に  
 スピンコーターにより製膜しガラス基板と併せ、4層構  
 造とし、これを同様にコロナボーリングを実施して、ソ

\*【実施例3】有機色素分子として、デスバースイニロー  
 -9を0.5 g、N, N-ジメチルホルムアミド2.6  
 g、テトラエトキシシラン6.3 g、メタノール1.5  
 gを用いた以外は上記と同様に実施した。140°Cに  
 加熱しながら10kVの電界を印加しコロナ放電を行っ  
 たところ、強度4 p m/Vの第二高調波が観測され、出  
 力強度の経時変化も見られなかった。

【0040】

【実施例4~7】実施例1と同様の実験を行い、いづれ  
 も第二高調波の発生が観測され、出力強度の経時変化は  
 見られなかった。

【0041】

【表1】

ルゲルガラスを含む導波路を作製した。これを用いてチ  
 エレンコフタイプの位相整合を行うことにより、第二高  
 調波の発生を観測した。本発生能は、700時間経過後  
 も低下は、殆ど観測されなかった。

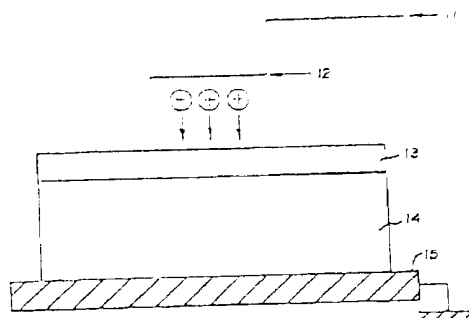
【図面の簡単な説明】

【図1】コロナ放電の概略を示す。

【符号の説明】

- 11 高電圧電源
- 12 ワイアー
- 13 担持体
- 14 基板
- 15 平板電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 杉原 興浩  
静岡県浜松市木戸町515

(72)発明者 井沢 和幸  
静岡県引佐郡細江町中川7172-1227